SOPRA L'ARSENICO NELL'ACQUA FERRUGINOSA DI CIVILLINA...



18

SOPRA L'ARSENICO

NELL' ACQUA FERRUGINOSA DI CIVILLINA

Relazione

DELLA GIUNTA PER LA MONOGRAFIA DELLE ACQUE
MINERALI DEL VENETO

composta dai prof

A MASSALONGO A. PAZIENTI, P. PISANELLO, E G BIZIO relatore.

LETTA

*nell'adunanza 26 luglio 1857 dell' i r Istituto
veneto di scienze, lettere ed arti*

(Estr. dal Vol. II, Serie III degli Atti dell' Istituto stesso)



VENEZIA,
PRIVIL STABILIM DI G ANTONELLI
M DCCC LVII

Sono già troppo note quali sin dal principio sieno state le meraviglie che qui si fecero, quali i dubbi ed i timori che accompagnarono l'annunzio dell'esistenza dell'arsenico nell'acqua di Civillina. Eppure l'arsenico era in essa rinvenuto dopo che il Walchner, datosi ad una serie di numerosissime e diligenti ricerche sopra minerali metallici, e ocre, e argille, e terre coltivabili discendeva alla rilevante conclusione che *il rame e l'arsenico sieno così largamente diffusi alla superficie del globo quanto lo è il ferro* (1); dopo che Francia e Germania ci presentavano il testimonio incontestabile di questo corpo rinvenuto nel maggior numero delle acque minerali sottoposte a nuova analisi, par-

(1) *Compt. rend. de l'Academ. des sciences*, Tom. XXIII, pag. 612; e *Journ. de pharm.* Tom. XI, pag. 247.

542

ticolarmente se ferruginose (1); dopo che, passati pure sotto silenzio i tentativi degli antichi, Claudio Fouet avea sino dal secolo decimosettimo proclamata la grande utilità

(1) A vedere quanto fossero fondati i nostri dubbi e le meraviglie, riferiamo qui una serie di acque minerali, nelle quali e nei sedimenti loro si rinvenne l'arsenico, senza che per ciò sieno cadute in verun sinistro sospetto, nè abbiano giammai recato danno alcuno. E l'elenco da noi riportato potrebbe essere ancora più esteso, se la memoria più largamente ci soccorresse.

Il *Tripier* adunque ebbe a scoprirlo nelle acque di Hammam-Berda e Hammam-Coutin nell'Algeria; il *Walchner* in quelle di Griesbach, di Teinach, di Rothenfels, e di Cannstadt; il *Buchner* nelle sorgenti di Ragoczy, di Pandour, di Brückenau in Baviera; il *Blondeau* nella sorgente di Fraysse, e in quella del Par a Chaudesaigues; il *Chevallier* nelle acque di Varennes, di Ussat, di Bourbon-Lancy, di Bourbonne-les-Bains; il *Chevallier*, lo *Schauefèle* ed il *Cuventou* in quelle di Bussang; il *Chevallier*, il *Gobley* ed il *Menière* in quelle di Martigné-Briant; il *Chevallier*, il *Lherilier* e l'*Henry* nelle sorgenti del Crucifix, des Dames, del Bain-Romain, d'Enfer e della Promenade-des-Dames a Plombières; il *Chevallier* ed il *Gobley* nelle nove sorgenti di Spa nel Belgio; il *Chevallier* e lo *Schauefèle* in quelle di Chatenois, di Soultzbach, di Soultzmatt, di Wattwieler, e di Niederbronn; il *Chevallier*, il *Breton* ed il *Bussard* nelle due sorgenti del Puits, e della Dame di Lamotte; il *Berzelius* nell'acqua di Sedschütz, l'*Henry* in quelle di Cassuéjouls, di Neyrac, di Saint-Cristophe, di Chateau-Gontier, nelle tre sorgenti di Saint-Denis, nelle altre tre di Cayla e Camarès, in quelle di La Veyrasse, di Brauhaubant, di Bagnères, di Auteuil, e di Dessaignes; l'*Henry* ed il *Blondeau* nelle sorgenti di Haute e di Basse-Richard e Cransac; l'*Henry*, il *Filhol* ed il *Pinaud* nelle due sorgenti di Aulus; l'*Henry* ed il *Chevallier* nelle acque di Contrexeville; il *Walcher* in quelle di Schwalbach, d'Ems, di Pyrmont, di Lamscheid, e della valle Brohl presso Andernach; il *Menière* nell'acqua di Epervière; il *Menière* e il *Godefroy* nella sorgente Joannette e in quella della *Sulfureuse* nel circondario di Saumur, nella sorgente Grange-Ferrée, nella Grand-Tertre, nella Piton, in quella della Seine, di Launay, della Planche, della fosse Saint-Aubin, della Botte, di Rosseau, di Saint-Sylvain, della Roche, della Fontaine Bouillée, della Courriere, nella Bouillant, in quelle del Parc, della Soriniére, della Chapronnière; il *Braconnot* e il *Chevallier* in più sorgenti di Luxeuil; il *Liebig* nell'acqua di Liebenstein; il *Limousin* nelle fonti di Audabre e di Prugnes a Camarès; il *Bailly*

dell'arsenico nella cura delle febbri intermittenti; dopo che gli annali medici dei seguenti due secoli decimottavo e decimonono non ci conducevano certamente ad abbracciare un contrario giudizio sopra questo proposito.

Ben altra era adunque la via per la quale addirizzarsi in tale questione. Considerare cioè il nuovo fatto sotto il rispetto dell' importanza terapeutica che vi potesse andare congiunta, profittandone sì in applicarlo a qua' casi nei quali si giudicasse più opportuna l'azione di quel farmaco naturale, come anche nello spiegare la benefica influenza di quelle acque in dati morbi, la cui guarigione non poteasi punto attribuire all'efficacia delle altre sostanze in esse contenute. E se questa fosse la via per la quale si è tentato

nella Grosse source, e nelle Savonneuse de Bains; il *Chatin* nell'acqua di Trianon a Versailles; il *Frase*, il *Bernard*, l' *Audouard* e l' *Henry* nella sorgente Capus a Lamalou; il *Redtenbacher* in molte sorgenti della Boemia; il *Kosmann* nelle acque di Niederbronn, il *Charault* in quelle di Balleame; il *Van-Kerkhoff* in quelle di Mondorff; il *Fresenius*, il *Walchner* ed il *Figuier* nelle acque termali di Wiesbaden; il *Poggiale* nell'acqua di Orezzo e in quella del Bullicame di Viterbo, il *Lefort* nelle tre sorgenti di Jenzat, e nelle acque di Châteauneuf, le quali comprendono le sorgenti fredde Desaix, della Piramide, del Petit Moulin, del Pavillon, del Petit-Rocher, del Chevarier, del Charbon-Lacroix, e le sorgenti termali del *Grand Bain chaud*, del *Bain Auguste*, del *Bain Julie*, del *Bain temperé*, del Petit-Rocher e della Rotonde; il *Bobierre* ed il *Moride* nelle sorgenti La Bernerie, La Barberie, e Kirvoears; il *Borsarelli* nell'acqua di Pré-Saint-Didier nella valle d' Aosta; il *Walchner* ed il *Will* nelle sorgenti di Rippoldsau; il *Bouquet* in nove sorgenti di Vichy, in alcune delle quali era già stato veduto dianzi dall' *Henry*, dal *Lefort*, dal *Chevallier* e del *Gobley*, nelle tre di Cusset, in quelle di Vaisse, di Haute rive, di Saint-Yorre, e di Mesdames; il *Blum* ed il *Ledding* nelle acque di Carlsbad, il *Filhol* in quelle di Encausse, di Bagnères-de-Luchon, nella sorgente così detta di M. Buëff, in quella di Sainte Quitterie, di Sainte Madeleine de Flourens, e nelle acque dei Pirenei; il *Thenard* nelle sorgenti del Mont-Dore, di Saint-Nectaire, di Royat, e della Bourboule; il *Filipuzzi* nella fonte ferruginea dei Vegri presso Valdagno.

594

in sul principio di avviare l'opinione del pubblico, voi più che altri potete recarne testimonianza, illustri Accademici, i quali rammentate il modo col quale in quest'aula medesima vi fu per la prima volta annunciata, nel marzo del 1855 (1), l'esistenza dell'arsenico nell'acqua di Civillina, ed il modo pure ricordale col quale ve ne fu tenuta nuova parola nel novembre del 1856 (2).

Senonchè, nella tornata del 17 maggio dell'anno corrente, il prof. Francesco Ragazzini si fece a leggere a questo medesimo Corpo scientifico alcune sue *ricerche particolari sull'arsenico nelle acque* (3), e il dì appresso, aggiunto a questo suo scritto un rapporto speciale, gl'inoltrò ambedue all'Eccelsa I. R. Luogotenenza veneta, la quale, con decreto (N. 13964 del 20 maggio) pervenutoci per la via della spettabile Presidenza di questo I. R. Istituto, ci trasmetteva quegli scritti *per tutto che la Commissione credesse di agire in proposito*. Dall'esame dei medesimi ne viene che a tre possono ridursi le conclusioni principali di quanto è ivi esposto:

1.° L'arsenico non esisteva un tempo nell'acqua di Civillina, ma è *subitaneamente comparso* in essa dal solo dicembre dello scorso anno.

2.° La quantità di questo corpo ascende *a più di un milligrammo per oncia di acqua esaminata*.

3.° La predetta quantità, qualora continui nel risorntrato progressivo aumento, può recare l'acqua di Civillina

(1) G. Bizio, *Scoperta dell'arsenico nell'acqua minerale ferruginosa di Civillina*. (Atti dell'I. r. Istituto, anno 1854-55, puntata V, p. 165)

(2) *Nota* della Commissione, ecc. (Atti citati, tom. II, serie III, p. 47)

(3) Queste ricerche sono già pubblicate nella *Rivista Euganea* N. 13, pag. 99, e nella *Gazzetta di farmacia e di chimica* N. 24, pag. 185.

ad essere un lento veleno, quanto il fu l'*acqua Tofana od acquetta di Perugia* (1).

Queste affermazioni erano di troppo grave momento, perchè la Commissione, chiamata dalla Superiorità ad occuparsene, non dovesse farlo con tutta la sollecitudine, mettendosi per quella via che, appoggiata ai fatti e all'esperienza, conducesse diritto alla chiara manifestazione della verità.

Egli è con questo intendimento che, senza frapporre dilazione alcuna, la Commissione si recò a Civillina il 31 maggio trascorso, dove fu accompagnata dalla gentilezza del distinto Ispettore di quella fonte sig. dott. Letter. Lo scopo di questa gita fu il conoscere la struttura geognostica del monte Civillina, e il raccogliere tutti que' materiali che si tenevano necessarii alle ricerche da instituire appresso.

§ 1.

Descrizione geognostica del monte Civillina, ed operazioni alle quali si diede la Commissione in quel luogo.

Per conoscere chiaramente la struttura geognostica del monte predetto, conviene farsi a riscontrarla dietro un

(1) La Commissione giudicò di fermare le proprie considerazioni soltanto sopra l'argomento più importante del quale ebbe a parlare il Ragazzini nelle sue *Ricerche*. È per questo ch'essa non intende occuparsi del selenio da lui veduto, mediante l'apparecchio del Marsh, nell'acido solforico di alcune fabbriche, nè del piombo nel vetro e nel cristallo, tanto più che sopra questo fatto si può vedere quanto ne dica il *Coulier* nel *Manuel pratique de l'appareil de Marsh etc., par A. Chevallier et Jules Barse*, Paris 1843, pag. 293 e 268, e quanto altresì ne dicano il *Barreswil* ed il *Sobrero* nella loro *Appendice à tous les traités d'analyse chimique*. Paris 1843, pag. 186.

594

ottento esame di quelle valli che da esso e dalle sue adiacenze pigliano origine, lo valle, cioè, così detta del *Mondonovo*, quella dei *Zucconti*, e l'altra chiamata *Relassene*, lo quali riescono importantissime così sotto il rispetto geognostico, como sotto il mineralogico ed il paleontologico. Da un tal esame si è condotti ad ammettere il monte Civillina costituita per la maggior porte dalla *formazione triasica*, ed in parte dalla *liasica inferiore*.

Lo base è, come nel vicino Recoaro, formata dalle roccie metamorfiche, e dagli schisti argillosi lucenti, che costituiscono la radice di molte fra le montagne delle Alpi venete, e principalmente del Bellunese. Ad esse seguono tutti i membri della formazione *triasica*, composti di *marne*, di *gessi*, di *calcari* e di *arenarie* alternanti, precisamente com'è dato di osservare in Recoaro, ed in ispecialità nel monte Spitz; e questi formano almeno i tre quarti dell'ossatura principale del monto Civillina, mentre la vetta del medesimo è costituita di roccie calcari metamorfiche, spettanti al *lias inferiore*, ed uguali per età geologica alle calcarie del monte Dachstein in Allemagno, alle roccie in una parola caratterizzate dai *Megalodon*.

A queste, variamonte inclinate e dirette, si accompagnano enormi filoni di roccie di trabocco, le quali in mille guise attraversano o modificano le sedimentarie. Il filono principale, fra le plutoniche, è quello del *porfido pirossenico* che appartiene alla grande eruzione porfirica, la quale partendo da *Fongara*, ascende lungo la valle di *Relassene*, attraversa *Civillina*, discende per la valle dei *Zucconti*, e si spinge fino alle *Guizze* di Schio, inoltrandosi per buon tratto nel Vicentino. Questa roccia varia così nei suoi caratteri esterni, e presenta differenze sì notevoli nella grana, nella tinta e nella compattezza, da non riuscir molto age-

vole il farsi a descriverla; anzi i passaggi e le modificazioni cui soggiace sono tali e tante da non potersi sempre con tutta facilità riconoscere, pei suoi caratteri esterni, in confronto delle *doleriti*, delle *trachiti*, e perfino dei *basalti*, per quanto sia pure esercitato l'occhio che si faccia ad esaminarla.

Il monte Civillina è adunque attraversato da questo grande filone di porfido pirossenico, e nel luogo in cui il filone attraversa le roccie sedimentarie, e precisamente presso al sommo di Civillina, apresi un seno o botro, nel quale nulf altra roccia apparisce all'infuori del predetto porfido pirossenico, e dai fianchi del quale s' innalzano le eminenze dei monti vicini, di cui le più alte, dirette verso *Rovejana*, formano le vette del monte Civillina costituita da roccie calcaree dolomitiche alterate.

Ora la fonte ferruginosa, della quale dobbiamo occuparci, giace appunto nel masso di porfido pirossenico nel quale apresi il botro sopra indicato; e propriamente feltra attraverso due o tre metri di questa roccia decomposta, cadendo a goccie entro una vasca costituita artificialmente nel fondo di una galleria, che, sotto quello strato di porfido decomposto, si distende a più metri di lunghezza.

L'acqua minerale, raccolta poi in questa prima cisterna, vi trabocca lentamente dagli orli mano a mano che se ne aduna oltre la misura della sua capacità; e scorrendo per un breve tratto lungo il terreno della galleria, s'incanala poi in una ristretta doccia di legno coperta di tegole, per la quale si riversa da ultimo in una seconda ampia cisterna scavata nel piano di altra galleria o grotta laterale alla prima, e situata alla destra di chi esce di questa. Mediante un robinetto di legno che apresi in un andito esterno, l'acqua di questa seconda vasca può sgorgare e fluire

594

nelle bottiglie che di là vengono riempiute. Questa è adunque la sola vasca che serva di ricetto per conservare e attingere l'acqua messa in commercio (1).

Dirimpetto a questa, vale a dire alla sinistra di chi esce della galleria principale, havvi bensì una terza vasca, che si apre ugualmente nell'andito esterno per mezzo di oltre robinello di legno; ma quella parte di stillicidio che in essa va ad adunarsi, e che altrimenti andrebbe perduto, si trammescola quivi od acqua piovana, e ne riesce così grandemente diluito. Tuttavia il custode della fonte Francesco Caliari, da noi interpellato, dichiarava che l'acqua di questa terza vasca non si destina a miglior ufficio che quello di lavare le bottiglie.

Veduta pertanto la località da dove cola per stillicidio l'acqua minerale, e veduto altresì il modo che si tiene in raccoglierla e conservarla, noi ci fermeremo, come cosa a noi in adesso secondaria, sopra la ricchezza e rarità delle più importanti specie minerali che, precipuamente nella valle dei Zuccanti, sono rinchiuse in quello stesso filone di porfido pirossenico, dal quale stilla l'acqua predetta; non parleremo perciò delle *stilbiti*, degli *analcimi*, della *ossidiane*, dei *mesotipi*, così ricercati dai naturalisti e per la venustà delle cristallizzazioni, e per la bellezza dei più svariati colori, ma ci stringeremo a quella sola roccia che più rilevano al fatto nostro. E siccome la fonte, della quale ci occupiamo, è un semplice stillicidio, il quale per conseguenza non può venire alimentato da acque che zampillino dal basso, ma da quelle che feltrano dall'alto, così accenneremo

(1) Presentemente fu costruita una nuova, e fors' anco troppo spaziosa vasca, che dovrà servire di ricetto all'acqua minerale; ma essa non è ancora posta in attività.

qui solo quelle roccie che abbiamo riscontrato suprastanti alla fonte, e che sono le seguenti:

a) Calcare dolomitico (liasico inferiore), grandemente alterato, ed alcuna volta mescolato ad ossidi metallici.

b) Calcare alterato, cavernoso, talora con piriti di ferro e di rame, più o meno arsenicali, e talora con carbonati di rame quasi sempre polverosi e mescolati a barite solfata.

c) Calcari (sempre liasici) alteratissimi, per lo più sotto forme mammellonale ed in arnioni irregolari, ricchi di minerali di ferro ossidato *(ferro oligisto, terroso, massiccio, ematite, resinite, ecc.)*.

d) Filoncini pirossenici, più o meno alterati e confusi colle roccie pur alterate che sono da essi attraversate, ripieni di manganese ossidato nero, raduato, terroso, compatto, ecc.; con arnioni e filoncini di *galena* o piombo solforato argentifero (1), e, benchè più raro, con zinco solforato (blenda). Questi due ultimi sono inoltre accompagnati da *solfuri di arsenico*, benchè in minor copia che nella sottoposta valle dei Zuccanti.

e) Ammassi irregolari di ocre ferruginose variamente colorate, le quali probabilmente non sono che la roccia dolomitica enormemente metamorfosata.

Tutte queste roccie, accompagnate eziandio da parecchi minerali silicei, che troppo lungo sarebbe l'enumerare, soprastanno dunque alla località della fonte, e per un declivio assai ripido si uniscono al filone dal quale stilla l'acqua minerale. Non è adunque lo sterile e magro strato di porfido decomposto dal quale direttamente geme lo stillicidio, quello che sola alimenti la mineralizzazione dell'acqua, la

(1) Questo minerale trovasi molto più abbondante nella vicina, sottoposta valle dei Zuccanti.

quale dovrebbe in tal caso sempre più diminuire nella quantità dei principii disciolti, e risolversi per ultimo in pure gocciole di acqua dolce; ma ne alimentano grandemente la mineralizzazione quelle roccie fesse e scassinate, e quelle frane che in lungo e scosceso pendio s' innalzano lateralmente alla fonte, e la dominano da quella eminenze, dalle quali discendendo e scorrendo l' acqua alla china, si addentra in parte, e feltra, e serpeggia tra que' meati sino a che arriva alla volta della sotterranea galleria, dove la vediamo gocciolare in lento stillicidio.

Ora se l'esame della struttura geognostica del monte Civillina, quale fu qui in breve abbozzo rapidamente delineata, e la conoscenza di quelle roccie che sono attraversate dall' acqua, erano argomenti di non potersi nell' attuale quelstione trascurare, non erano però i soli che bastassero decisivamente a risolverla. Egli è per questo che la Commissione, oltre all' avere raccolto saggi dei differenti minerali sopra notati, si procacciò quante altro materie polevano tornarle necessarie al compimento del proprio lavoro, e le principali furono:

a) N.° 25 bottiglie, della capacità di una libbra veneta medicinale, empiute con acqua raccolta dalla Commissione, adunando copia di quelle goccie che stilano dalla volta della galleria.

b) N.° 100 bottiglie, della capacità predetta, empiute con acqua che la Commissione attinse da quella prima vasca, la quale direttamente accoglie in sè lo stillicidio.

c) N.° 400 bottiglie, sempre della capacità medesima, empiute dalla commissione con quell' acqua che trovavasi adunata nella secondo vasca con rubinetto di legno, e ch'è precisamente quella dalla quale si toglie tutta l'acqua messa in commercio.

d) Benchè, secondo le affermazioni del custode della fonte, non si adoperi ad uso terapeutico, la Commissione volle trasportare con sè N.° 25 bottiglie anche di quell'acque contenuta nella terza vaschetta, dove le minerale si trammescolo all' acqua piovana.

Oltre a ciò la Commissione, per mezzo dell'egregio farmacista sig. Lodovico Saccardo di Schio, ebbe il notevole vantaggio di avere:

e) N.° 89 bottiglie di acqua di Civillina appartenente al mese di luglio del 1850, le quali si trovavano da quell'epoca depositate in Milano presso i sigg. Paganini e Ponti.

f) N.° 441 bottiglie della stessa acqua di Civillina, posseduta dal sig. Eugenio Franceschini farmacista in Padova, il quale aveala ricevuta da Schio il giorno 15 gennajo dell'anno corrente. E siccome le acque, nelle quali il professor Ragazzini rinvenne quantità sì rilevanti di arsenico, erano da lui acquistate presso il farmacista predetto, ed appartenevano le une al dicembre e le altre all' aprile, così la nostra del gennajo può ritenersi, se non del tutto identica, almeno prossima molto alle due esaminate dal Ragazzini.

Tutti gli oggetti sopraddescritti si trasportarono poi in Venezia nel laboratorio di chimica dell' i. r. Scuola reale superiore; e i documenti dai quali è autenticata la provenienza delle due ultime acque di Milano e di Padova furono, per mezzo della Presidenza di questo i. r. Istituto, presentati all' Eccelsa Luogotenenza veneta in un rapporto ufficiale che dalla Commissione fu già ad essa innalzato.

Premesse pertanto queste necessarie notizie intorno a quanto fu dalla Commissione osservato ed operato in Civillina, passiamo direttamente all' esame degli scritti del Ragazzini trasmessici dalla Superiorità, e propriamente delle

tre principali conclusioni, nelle quali vedemmo sin dal principio poterli compilare.

§ 2.

Si dimostra l'arsenico avere sempre esistito nell' acqua di Civillina.

E per primo il prof. Ragazzini afferma che l'arsenico, non esistendo innanzi nell' acqua di Civillina, vi è *subitaneamente comparso* dallo scorso dicembre in poi. Questo è forse il punto più malagevole a trattarsi dalla Commissione per quella potenza che sull' animo dell' uomo esercita la forza del convincimento. Nel seno della Commissione esiste chi per la prima volta ebbe già a notarlo in quell' acqua, o a rivederlo poi iteratamente; la stessa intiera Commissione non tardò a riconoscerlo tostochè ebbe a tentarne una prima ricerca, quale adunque dovrà essere la nostra opinione sopra un tale argomento? come farci a discredere quello che la verità dei fatti replicatamente palesò? Ad onta di questo, conviene che nell' attuale circostanza non parli l' autorità della nostra persuasione, ma quella di nuovi fatti; e se torna duro il sacrificio del più intimo convincimento, esso è troppo necessario nel caso nostro.

Aprasi adunque il *Saggio fisico-mineralogico di litogonia e orognosia di Giovanni Arduino* (1), e si vedrà come questo distinto naturalista ci additasse, da circa un secolo fa, *piriti sulfureo-arsenicali*, e *piombo-arsenicali-sulfuree*

(1) Estratto dal tomo V degli Atti della R. Accademia di Siena, e pubblicato nella Raccolta di memorie chimico-mineralogiche, ecc. del predetto autore. Venezia 1775 co' tipi di Benedetto Milocco, pag. 254 e seguenti.

in quelle frane sotto il monte Sivellina, che chiamano la valle de' Zuccanti, e come più innanzi ci additi, in quella medesima località, e precisamente *nel sito nominato il Pozzo Grimani, una particolare e da lui non altrove veduta specie di pirite bianca arsenicale, o Mispickel, contenente molto arsenico misto di solfo, un po' di ferro, ecc . . Più e più volte*, continua egli, *ho estratto a fuoco sublimatorio in vasi di vetro di collo angusto e lungo, il risagallo dal quarzo anzidetto, cioè l' arsenico citrino risultante dall'arsenico e solfo del suo Mispickel.*

E ciò che con tanta chiarezza ci è in epoca sì lontana manifestato dall' Arduino, il vediamo ben più vicino a noi raffermato dal Maraschini nel suo *Saggio geologico* (1); e piriti arsenicali, e solfuri di arsenico furono, come vedemmo più sopra, rinvenuti tuttora dalla Commissione medesima, e non solo nella sottoposta valle dei Zuccanti citata dall' Arduino e dal Maraschini, ma eziandio nelle roccie soprastanti allo stillicidio dell' acqua minerale, per cui s'è vero che *tales sunt aquæ, qualis terra, per quam fluunt* (2), è indubitato altresì, e poteasi per semplice illazione logica preventivamente dedurre, che l' arsenico dovesse esistere in quelle acque.

Che se alcuno s' ingegnasse pur contrapporvi il ben fortuito accidente che quelle acque nel loro tragitto, prima di giungere allo stillicidio, serpeggino così da sfuggire il contatto dei solfuri arseniferi, si abbia il conforto di vedere quel metallo nella stessa roccia decomposta che sta presso alla fonte, e per la quale l' acqua indubbiamente feltra, co-

(1) *Saggio geologico sulle formazioni delle rocce del Vicentino* Padova, tip. della Minerva, anno 1824, pag. 144 e 148.
(2) Plinio, lib XXX, cap IV

me fu già veduto, per mezzo dell' apparecchio del Marsh, dalla Commissione che di ciò rese partecipe questo i. r. Istituto sino dal giorno 22 dello scorso giugno. Che se tutti questi fatti si volessero pure per un istante mancanti di quel pieno valore che li accompagna, la Commissione dichiara per ultimo di avere, col metodo solito, trovato e sperimentalmente riconosciuto l'arsenico anche in quell' acqua di Civillina che trovavasi in Milano sino dal 1850; per cui credesi condotto nel diritto di affermare che l'arsenico abbia sempre esistito in quelle acque, perchè non già attemprato in esse da temuto *subitaneo* accidente, ma sepolto, col sorgere stesso dei secoli, nella più profonda stratura di quelle roccie dall' alto volere di Quegli che *in mensura, et numero et pondere* (1) seppe il tutto con superna previdenzo ordinare e comporre.

§ 5.

Determinazione quantitativa dell' arsenico nell' acqua di Civillina.

In secondo luogo il Ragazzini dichiara che la quantità di arsenico contenuto in quell' acqua ascende *a più di un milligrammo per ogni oncia di essa* (2). Qui ci asterremo da verun giudizio intorno alla via da lui tenuta in determinare quella cifra, non trovandosi esposti nel suo lavoro senonchè semplici saggi qualitativi; e ci faremo perciò a riscontrare senza più, colla scorta dell' esperien-

(1) *Liber Sapientiæ*, cap. XI, v. 22.
(2) Questa dichiarazione è da lui fatta nello scritto presentato all' eccelsa i. r. Luogotenenza veneta.

za, quanto essa trovisi in accordo coi dati di un' analisi quantitativa appositamente instituita.

Essendo però molte le qualità di acqua di Civillina che trovavansi a nostra disposizione, era innanzi tratto da stabilire sopra quale si dovesse per primo intraprendere il lavoro, tanto più che alla Superiorità urgeva l'averne qualche notizia il più presto possibile. Sopra l'acqua dello stillicidio, sopra quella della prima vasca direttamente a questo sottoposta, e sopra l'altra ottungata dall'acque piovane, non era nemmeno da fermare l'attenzione, non essendo quelle che sieno messe in commercio. La scelta restava adunque tra quella da noi medesimi raccolta alla fonte nella vasca che serve sempre ad empire le bottiglie, e quella ricevuta da Padova e da Milano. Senonchè, affermando il Ragazzini che l'arsenico possa progressivamente aumentare nell'acqua di quella fonte, avendone egli notato molto più nell'aprile che non nel dicembre, così deliberammo d'istituire dapprima le nostre ricerche sopra l'acqua da noi medesimi raccolta il 31 maggio, poichè appartenendo questa ad un' epoca posteriore alle altre esaminate dal Ragazzini, avrebbe dovuto, secondo le dichiarazioni di lui, contenere una quantità di arsenico superiore alla cifra stessa da lui affermata; e, quando ciò non si fosse poi avverato, si avrebbe sin dal principio avuto un argomento maggiore per tranquillare la Superiorità che c'interpellava.

L'acqua adunque, sopra la quale furono intraprese le prime nostre indagini quantitative, è quella da noi stessi ottinta, nello scorso 31 maggio, dalla cisterna che serve di ricetto e quella colla quale empire le bottiglie.

È inutile il premettere che quest'acqua saggiata all'apparecchio del Marsh ci avea già presentato il con-

sueto anello metallico. Non sarà però inutile il giustificarci da una censura che, senza nominarci per una eccessiva riserbatezza, ma citando però il precedente nostro lavoro pubblicato sull'acqua di Civillina, ci è fatta dal Ragazzini intorno al modo di trattare nell' apparecchio del Marsh il residuo dell'evaporazione dell' acqua minerale. Infatti, laddove egli parla di quelle epoche, nelle quali non gli era dato di notare giammai traccia alcuna di arsenico nelle acque di Civillina, soggiunge che *non l' ottenne nemmeno quando incompletamente disciolse il sedimento nell' acido cloroidrico, come senza plausibile ragione fu indicato doversi fare*. La Commissione, nell' operare così, non aspirava già a plauso, ma riteneva in allora e continua anche presentemente a ritenere che sia utile il fare a quel modo. Inutile infatti sarebbe l' adoperare tanto acido cloridrico che valesse a disciogliere tutto il sedimenta, non essendovi in ciò altro scopo che di rendere solubile l' arseniato o l' arsenito che in quella si contenesse; più ancora una volta che soverchiamente si eccedesse nella quantità dell' acido, non sapremmo come quel liquido potesse essere con buon successo versato nell' apparecchio del Marsh. La Commissione dichiara inoltre di non aver diritto in questo fatto a priorità di sorta alcuna, poichè non fece con ciò che seguire il metodo già da altri precedentemente tenuto; per cui si conforta di avere a compagni in questa censura il Thenard, ed altri distinti chimici che la precedettero in questa fatta di ricerche.

E nemmeno sarà inutile un lagno che la Commissione è costretta muovere verso la *Rivista Euganea*, la quale pubblicando il lavoro del Ragazzini vi appone una nota in cui, manifestato *il diritto del prof. Ragazzini alla pubblica riconoscenza ora che avvertiva la presenza dell' ar-*

sciolto nell acqua di Civillina io tal quantità, da ricavarlo da una sola oncia d' acqua, instituisce poi il confronto colla nota pubblicata dalla Commissione, dalle quale, dice quel Giornale, *rilevasi come si tenessero necessarie cinque libbre mediche di acqua Civillina per avere anello e macchie orseicali* (1). La Commissione non pensò giammai di affermare ciò. Trattavasi di una ricerca qualitativa, avente solo per iscopo di riscontrare l' esistenza o no di quell' elemento nell' acqua predetta. Doveva forse la Commissione, nell' intraprendere un saggio qualitativo sopra un corpo che rinviensi ordinariamente in quantità sì esigue, partire dal prendere una dramma di acque, e poi un' oncia, e poi via via crescendo sino a che fosse arrivata al limite di vederlo? Questo sarebbe veramente nuovo modo di analisi qualitative! La Commissione adunque, senza tentennare in vani cimenti, evaporò quella quantità di acqua che gli sembrava non punto eccedente per un tale saggio; e se le cinque libbre non avessero bastato, avrebbe ripetuto le indagini sopra quantità maggiori. L' essersi invece dimostrate sufficienti non porta con sè la conseguenza che non avesse potuto bastare anche una quantità minore. Il discendere nelle ricerche qualitative a quegli ultimi termini cui si possa venire, sarebbe il vero metodo per lasciarsi ben di sovente sfuggire ciò che si ricerca. Desideriamo adunque che la *Rivista Euganea* nel riferire lavori scientifici adoperi altra volta quella giusta esattezza, dalle quale, forse per soverchio fretta nel leggere la nostra nota, non ci diede esempio questa volta.

Scolpatasi la Commissione da queste due censure, dalle

(1) *Giornale cit.* 1,° giugno anno corrente, N. 13, pag. 99.

quali erano colpiti i precedenti suoi lavori, esso viene senza più ad esporre il processo analitico posto in opera per determinare la quantità dell'arsenico nella predetta acqua di Civillina.

Evaporale, a bagno maria, notevoli quantità di acqua minerale, così però che nel residuo ottenuto si avessero ancoro alcuni centilitri di liquido, si trattò il tutto con acido cloridrico. Ciò che rimase indisciolto sotto l'azione dell'acido, si sciolse poi con acqua distillata, e riunite le due soluzioni in una, vi si aggiunse, disciolta nell'acido cloridrico, quell'ocra che trovavasi depositata alla superficie interna delle bottiglie nella quali erasi conservata l'acqua messa ad evaporare.

Questa soluzione acida si sottopose allora ad una corrente di gas acido solforoso, tale che valesse a renderla satura; e riscaldata poi a mite temperatura, vi si mantenne quanto bastò a far isvanire tutto l'acido solforoso. L'ossido ferrico fu in tal maniera condotto allo stato di ossido ferroso, e l'acido arsenico a quello di acido arsenioso.

Attraverso questa soluzione, riscaldata ad una temperie prossima a quella della bollitura, si condusse dopo ciò una non interrotta e prolungata corrente di gas acido solfidrico.

Cessata quesla, si abbandonò a sè la soluzione in vaso chiuso per un'ora incirca, e la si fece poi attraversare da una corrente di gas acido carbonico sino a tanto che più non sentisse di acido solfidrico.

Se n'ebbe una posatura bruno-giallastra che, raccolta sopra un feltro e lavata, si fece digerire con soluzione di solfuro di potassio e potassa, collo scopo di separare il solfuro di arsenico dalle menomissime quantità dei solfuri

di rame e di piombo che lo accompagnavano in quella posatura (1).

Neutralizzato la soluzione alcalina, raccolto di bel nuovo il sedimento sopra un feltro, lavato e disseccato a 100°, si pesò; ossidandolo appresso mediante acido cloridrico e clorato di potassa.

Si separò allora, mediante feltrazione, il liquore acido dal solfo non ossidato, e vi si aggiunse ammoniaca in grande eccesso, abbandonandolo a sè sino al giorno successivo.

In questo liquido, mantenutosi limpidissimo, si determinò l'arsenico col metodo del Levol lievemente modificato dal Rose. Lo si trattò cioè con soluzione di solfato di magnesia, cui erasi aggiunto tanto cloruro ammonico che non potesse più precipitare coll'ammoniaca; e se ne ebbe l'arseniato di magnesia e di ammoniaca, ossia un precipitato bianco, granelloso-cristallino, che, raccolto il di seguente sopra un feltro, lavato con acqua fortemente ammoniacale, e disseccato a 100°, si pesò.

Una parte di questa materia, fusa con soda e cianuro di potassio in adatto tubo di vetro gonfiato in bolla all'uno dei capi, ci diede un ricco anello di arsenico metallico, che si potè riconoscere per tale mediante le riprove dei precipui suoi caratteri.

Acciocchè nè in noi nè in altri avesse poi a sorgere il più lieve dubbio intorno all'esattezza delle cifre conseguite, si ripetè due volte il medesimo lavoro sopra nuova quantità di acqua.

(1) Le osservazioni geognostiche, da noi fatte in Civillina, ci palesano non inverosimile anche l'esistenza dello *zinco* in quest'acqua minerale. Di ciò ci occuperemo nel momento in cui se ne instituirà l'analisi totale.

In quanto poi al *piombo*, ne esistono traccie appena sensibili, e rispetto al *rame* si rinvennero parti 7 di ossido in parti 10,000,000 di acqua la più abbondante di principii mineralizzatori.

Risultamenti dell' analisi

In 1000 parti

a) 6546,820 grammi di acqua diedero 0,0198 $2MgO, AzH^4O, AsO^5 + 8O$ = 0,0030315
b) 10154,005 " " " 0,0346 " = 0,0032169

0,0062414

$$\frac{0,0062414}{2} = 0,0031207.$$

Dunque da 1000 parti di acqua raccolta il 31 maggio alla fonte di Civillina si ebbero parti 0,0031207 di arseniato di magnesia e di ammoniaca, le quali corrispondono a 0,0018885 di acido arsenico, e perciò a 0,0012310 di arsenico.

Il Ragazzini, affermando che ne esista *più di un milligrammo per ogni oncia*, ci lascia veramente incerti sulla unità di peso cui intenda riferire questa frazione. Pensava egli infatti parlare dell' oncia medicinale veneta, oppure della metrica? Vi sarebbero buoni motivi per ispiegare quella cifra sì nell' una che nell' altra maniera. Ammesso adunque che nell' oncia esistesse appuntino il solo milligrammo, il quale, secondo lui, anzi eccederebbe, ed ammesso che l' oncia non specificata fosse la veneta medicinale, ne verrebbero parti 0,044363 di arsenico in mille di acqua. Che se l' oncia predetta fosse invece la metrica, ne risulterebbero parti 0,010, le quali costituiscono ancora una cifra incirca dieci volte superiore a quella rinvenuta coll' analisi quantitativa appositamente intrapresa, e che abbiamo qui descritta.

§ 4.

Studii sopra le variazioni nelle quantità dell' arsenico contenuto nell' acqua di Civillina.

Il solo fatto pertanto dell'analisi sopraddescritta varrebbe per sè solo ad abbattere la terzo affermazione del prof. Ragazzini, che l'arsenico cioè in quell'acqua possa trovarsi in un progressivo aumento. Se la cosa camminasse infatti a questo modo, avressimo dovuto rinvenire nell'acqua del 31 maggio più arsenico che quello da lui notato nell'acqua del dicembre e dell'aprile, mentre si riscontrò invece tutto il contrario.

Non conviene però dimenticare l'origine di quest'acqua, e la variazioni alle quali può quindi soggiacere uno stillicidio. Queste non isfuggirono nè anco allo perspicacia del Melandri, il quale datosi all'analisi di quelle acque nel 1818, e poscia nel 1821 trovò notevoli differenza così nel grado della loro saturazione, come in quello della ossidazione del principale loro mineralizzatore. Le cagioni di queste differenze erano troppo chiare anche per que' tempi, e non potevano quindi non essere esattamente specificate da quel diligente analista, quali noi qui le riportiamo:

« 1.° Dalla successiva ossidazione del protossido di » ferro, base del protosolfato, che originariamente è il » principio componente dell' acqua minerale, la quale dal » monte scaturisce; 2.° dalla continua evaporazione del- » l' acqua stagnante al contatto d' un ambiente libero, che » deve effettuare un' incessante ed irregolare concentra- » zione della soluzione; 3.° dalle incerte quantità di acqua

» estratta dalla vasca mentre gemo la novella ed alla vecchia esistente si unisce.

» Ommetto poi, continua egli, di supporre che le acque » di pioggia possano aumentare la massa del solvente, e » suppongo anzi che la minerale abbia un'origine profonda » nel monte, e derivi dalla soluzione del solfato per opera » delle acque provenienti dalla fusione delle nevi sulle alte » montagne; le quali supposizioni se io non facessi, sarebbe » accresciuto il numero delle cagioni capaci a mutare sensibilmente la composizione dell'acqua di Civillina (1). »

Queste cagioni fermate dal Melandri sino da quell'epoca sono precisamente quelle che, anche nella condizione attuale della scienza, dovrebbero essere da noi replicate; e se valgono a portare una variazione nella quantità dei singoli mineralizzatori, questa non potrà non estendersi anche all'arsenico, e forse in grado più rilevante che sopra altre sostanze. Noi vediamo infatti l'arsenico, laddove fu rinvenuto, trovarsi sempre più abbondante nei sedimenti abbandonati dalle acque, che non disciolto in esse; e parecchie ne conosciamo, nelle quali è ammessa l'esistenza di quel corpo per il solo fatto che si manifestò nei sedimenti sopra indicati, senza che le ricerche più diligenti, eseguite sopra masse considerevoli di acqua, sieno giammai riuscite a scoprirne il benchè menomo indizio. L'acqua, per esempio, della *Bonne-Fontaine* presso Metz in Francia si dimostrò al sig. Langlois eminentemente arsenicale nei suoi sedimenti, senza che abbia potuto scoprire traccia di questo metallo nel residuo dell'evaporazione di cinquanta litri (ossia cento e sessanta libbre medicinali venete incirca).

(1) *Analisi delle acque minerali di Recoaro, e delle acque di Staro e di Civillina.* Padova tip. della Minerva, anno 1850, pag. 157.

di quell' acqua medesima. Il residuo dell' evaporazione di venticinque litri dell' acqua di Contrexeville somministrò al Chevalier, nell' apparecchio del Marsh, un anello arsenicale appena visibile; mentre, cimentati prima i sedimenti che essa abbandona, avea in essi rinvenuto l'arsenico in quantità notevolissima. E, per tacere di tante altre, che cosa diremo delle acque di Alesia nell' Herz, le quali abbandonano un sedimento talmente arsenicale, da bastarne un solo grammo nell' apparecchio del Marsh per vedervi quel corpo?

Questi fatti ed altri parecchi che potrebbero enumerarsi, se inutile non tornasse il dilungarci da vantaggio, ci fanno adunque conoscere con quanta facilità l' arsenico si separi dalle acque minerali ed accompagni la altre sostanze in quelle posature che seno da esse abbandonate. E noi sappiamo altresì dalle indagini del Will, del Fresenius, e di altri distinti chimici, come in quelle posature, se appartengono ad acque ferruginose, si trovi sempre unito al ferro, e precisamente alla condizione di arseniato basico di sesquiossido di ferro.

Per cui, venendo al fatto nostro delle acque di Civillina, le quali sono costrette goccia a goccia a stillare da quella roccia, e riposare appresso in una prima cisterna, e lentamente traboccarne dagli orli, e scorrere in sottil velo da questi sino alla seconda vasca, dove di bel nuovo riposa più o meno alla lunga, e tutto ciò sempre al contatto dell' aria; noi vediamo quante e quanto forti non abbiano ad essere le cause di variazioni nelle quantità dell arsenico (1).

(1) Dalla Presidenza dell' i. r. Istituto (N 300 del 6 luglio), fu trasmesso alla Commissione col decreto N. 21142, 3 luglio dell' i. r. Luogotenenza veneta un nuovo scritto del prof. Ragazzini, che vide poi tosto la luce della stampa nella *Gazzetta di farmacia e di chimica* dal 4 luglio corrente. Il Ragazzini non vorrà attribuirci a colpa se nel parlare come facciamo delle cause, dalle quali dipendono le variazioni di mineralizzazione nel-

614

Ma queste cagioni, prescindendo ora dall'influenza delle pioggie, varranno poi ad incuterci il timore che la quantità del principio arsenicale vada così progressivamente aumentando da divenire *causa*, come afferma il prof. Ragazzini, *di malefici influssi*, e da *metterci l'apprensione* di vedere quell'acqua tramutarsi in una novella *acqua Tofana od acquetta di Perugia?* Il detto poco dianzi basterà a rassicurarci da tali timori. Le cause, dalle quali dipendono le variazioni sopra indicate, potranno bensì, come vedemmo, menomare, ma giammai ingagliardire, la forza di quell'acqua.

Senonchè, quando trattasi di scienze sperimentali, è troppo necessario il seguire quella via che ci fu assegnata dallo stesso Bacone di Verulamio; *non fingendum*, cioè, *aut excogitandum, sed inveniendum quid natura faciat aut ferat.* E quindi, quantunque tutto il precedente nostro ragionamento non sia che un'applicazione dei fatti più inconcussi della scienza e delle recenti indagini dei più abili sperimentatori, tuttavia avressimo sempre considerato manchevole il nostro lavoro, se le ragioni scientifiche sopra esposte non si fossero avvalorate coll'appoggio dell'esperienza; tanto più che il conoscere, per quanto sia possibile,

l'acqua di Civillina, particolarmente rispetto alla quantità dell'arsenico, non è qui citato quel suo scritto. Ivi infatti non è in parte ripetuto senonchè quello che il Melandri ed altri chimici aveano già detto innanzi, ed alcune affermazioni aggiunte poi dal Ragazzini, e mancanti di fondamento sperimentale, potrebbero essere argomento di critica, la quale non recando utilità alcuna allo scopo più importante dell'attuale questione, sarebbe dalla Commissione ben volentieri evitata.

Quelle proposizioni poi che più strettamente si attenessero al nostro argomento, e che si dovessero necessariamente prendere in considerazione, saranno toccate a suo luogo nel presente lavoro, col quale intendiamo per conseguenza di rispondere alla Superiorità anche sopra questo secondo scritto del Ragazzini.

i limiti delle variazioni, alle quali può trovarsi sottoposta la nostra acqua minerale, è cosa certamente utile, se non necessaria. A tale effetto abbiamo stabilito di determinare in ciascuna delle acque di Civillina da noi raccolte, e in quelle ricevute da Milano e da Padova: 1.° la quantità delle materie fisse; 2.° quella del ferro; 3.° quello dell'arsenico.

A. Determinazione delle materie fisse.

Le materie fisse furono da noi determinate, evaporando, a mite temperatura, una data quantità di acqua minerale in baccinella di platino, il cui peso era noto. Per togliersi poi a quelle incertezze, alle quali la presenza della materia organica conduce facilmente in tale determinazione, il disseccamento fu condotto al calore rosso incipiente; tanto più che in tale circostanza trattavasi solo di avere un semplice saggio di confronto, e si potevano quindi trascurare le perdite che avessero avuto luogo sotto quell'innalzamento di temperatura.

Risultamenti delle singole determinazioni al calore rosso incipiente.

		materia fisse in mille parti
1.	Acqua dello stillicidio	4,8825
2.	» della vasca sotto lo stillicidio. . . .	4,4700
3.	» della vasca di efflusso (1)	3,0452 (2)
4.	» allungata dalle pioggie	2,3028
5.	» del gennajo 1857, avuta da Padova.	3,2740
6.	» del luglio 1850, avuta da Milano	2,9873.

(1) Vale a dire la vasca dalla quale si empiono le bottiglie messe in commercio.

(2) Per avere un dato sopra la differenza nella somma del residuo

B. Determinazione dell' ossido di ferro.

Evaporata a mite temperatura una data quantità di acqua minerale, perossidato tutto il ferro per mezzo dell' acido nitrico, ed aggiuntovi acido cloridrico, s' innalzò e si protrasse il riscaldamento del residuo sino ad averne scacciata ogni traccia di vapore. Umettato allora uniformemente il residuo con acido cloridrico, ed aggiuntavi acqua stillata, si feltrò. Nel liquido feltrato si versò tanta soluzione di cloruro ammonico, che ne fosse impedita la precipitazione della magnesia, e scaldatolo allora ad una temperatura prossima a quella dell'ebullizione, e trattato poi con eccesso di ammoniaca, si adunò sopra un feltro l'abbondante precipitato formatosi. Questo si lavò allora con acqua calda e bollita, ovviando, per quanto si poteva, il contatto dell' aria; e lo si ridisciolse dopo ciò nell'acido cloridrico, precipitandolo quindi di bel nuovo per mezzo della potassa, nella cui soluzione fu fatto bollire. Cessata questa, si raccolse il precipitato, lo si lavò, e si tornò nuovamente a sciogliere nell' acido cloridrico, per precipitarlo appresso una terza volta dalla sua soluzione acida per mezzo dell' ammoniaca. L' ossido ferrico in tal maniera ottenuto, e raccolto sopra un feltro, si lavò colle consuete di-

fisso portato nel disseccamento al rosso incipiente, oppure condotto ai soli 150° C, se ne istituì la pruova sopra l'acqua raccolta dalla vasca di efflusso, e se n' ebbero alla temperie dei 150°, parti 3,3494, in luogo delle soprannotate 3,0432.

È singolare poi l' odore aromatico, tutto simigliante a quello dei semi del fieno greco, che, in quante furono le evaporazioni intraprese nel corso di questo lavoro, abbiamo notato esalare dall' acqua di Civillina, allorquando arrivi ad un dato grado di concentrazione. Non ha dubbio ch'esso appartenga ad una materia organica particolare contenuta in quell' acque.

lignanza dianzi indicata, e asciugato, si portò all'arroventamento in crogiuolo di platino per determinarne finalmente il peso.

In quest'ossido di ferro, sottoposto poscia ad apposito saggio, si rinvennero traccia di *manganese*.

Risultamenti dell'analisi.

				In 1000 parti
1). 342,320 grammi di acqua dello stillicidio . . .	diedero	0,5198	Fe^2O^3	= 1,5176
2). 351,670 gr. di acqua della vasca sotto lo stillicidio	»	0,4285	»	= 1,2185
3). 360,520 gr. di acqua della vasca di efflusso . . .	»	0,2296	»	= 0,6369
4). 512,375 gr. di acqua allungata dalla pioggie . . .	»	0,1041	»	= 0,5555
5). 524,930 gr. di acqua del gennajo 1857, da Padova	»	0,2591	»	= 0,7358
6). 347,520 gr. di acqua del 1850, da Milano	»	0,1858	»	= 0,5289

C. Determinazione dell' arsenico.

Riuscirebbe inutile il ripetere qui la descrizione del processo tenuto nel determinare l' arsenico, essendosi già riferito più sopra. Ci limiteremo dunque a riportare in adesso i soli risultamenti delle varie determinazioni; coll'avvertenza che non ci siamo occupati in istabilire la quantità di questo corpo nell' acqua allungata dalla pioggie, poichè sarebbe tornato del tutto superfluo lo spendere un tempo al lungo in cosa che non avrebbe presentato il corri-

618

spondente vantaggio. Per questa ci siamo perianto limitati ad un semplice saggio qualitativo, cimentando nell'apparecchio del Marsh il residuo dell'evaporazione di cinqua libbra medicinali, il quale, benchè molto esiguo, ci dieda però un anello metallico.

Risultamenti dell'analisi.

1. *Acqua dello stillicidio.*

In 1000 parti

(1) 7056,540 grammi di acqua diedero 0,0556 $2MgO, AzH^4O, AsO^5 + HO$ = 0,0078569

Da 1000 parti di acqua si hanno adunque parti 0,0078569 di arseniato di magnesia e di ammoniaca, le quali corrispondono a 0,0047546 di acido arsenico, e perciò a 0,0031008 di arsenico.

2. *Acqua della vasca sotto lo stillicidio.*

In 1000 parti

a) 10967,480 grammi di acqua diedero 0,0807 $2MgO, AzH^4O, AsO^5 + HO$ = 0,0074598
b) 10098,340 „ „ „ 0,0770 „ = 0,0079995

0,0154893

$$\frac{0,0154893}{2} = 0,077447.$$

Da 1000 parti di acqua si hanno quindi parti 0,077447 di arseniato di magnesia e di ammoniaca, corrispondenti a 0,0046867 di acido arsenico, e perciò a 0,0030566 di arsenico.

(1) Sopra questa dello stillicidio fu instituita una sola determinazione analitica, per la mancanza di una maggiore quantità di acqua, dipendente dalla difficoltà di raccoglierne copia.

3. *Acqua della vasca di efflusso*

In 1000 parti

a) 6546,470 grammi di acqua diedero 0,0198 $2MgO$, AsH^4O, AsO^5 + HO = 0,0030245
b) 10134,005 » » » 0,0316 » = 0,0032169
0,0062414

$$\frac{0,0062414}{2} = 0,0031207$$

Da 1000 parti di acqua si hanno parti 0,0031207 di arseniato di magnesia e di ammoniaca, equivalenti a 0,0018885 di acido arsenico, ed a 0,0012316 di arsenico.

4. *Acqua del gennajo 1857, avuta da Padova*

In 1000 parti

a) 9836,930 gramme di acqua diedero 0,0518 $2MgO$, AsH^4O, AsO^5 + HO = 0,0054339
b) 9816,800 » » » 0,0522 » = 0,0051675
0,0106014

$$\frac{0,0106014}{2} = 0,0053007$$

Da 1000 parti di acqua si hanno parti 0,0053007 di arseniato di magnesia e di ammoniaca, corrispondenti a 0,0032077 di acido arsenico, ed a 0,0020920 di arsenico.

5. *Acqua del luglio 1850 avuta da Milano*

In 1000 parti

a) 10009,420 grammi di acqua diedero 0,0130 $2MgO$, AsH^4O, AsO^5 + HO = 0,0012997
b) 7049,2.0 » » » 0,0098 » = 0,0013900
0,0026897

$$\frac{0,0026897}{2} = 0,0013448$$

Da 1000 parti di acqua si hanno parti 0,0015448 di arseniato di magnesia e di ammoniaca, equivalenti a 0,0008138 di acido arsenico, ed a 0,0005307 di arsenico

Riunendo ora e paragonando tra loro i singoli risultamenti avuti così dalla determinazione delle materie fisse, come da quella dell'ossido di ferro, e dell'arsenico, se ne ha la seguente tavola dimostrativa.

ACQUA MINERALE DI CIVILLINA	IN MILLE PARTI			
	materie fisse al rosso incipiente	Fe^2O^3	AsO^5	As.
Acqua dello stillicidio . . .	4,8825	1,5176	0,0047546	0,0031008
» della vasca sotto lo stillicidio	4,4700	1,2185	0,0046867	0,0030566
» del gennajo 1857, da Padova	3,2740	0,7358	0,0032077	0,0020920
» della vasca di efflusso .	3,0432	0,6569	0,0018885	0,0012316
» del 1850, da Milano. .	2,9873	0,3289	0,0008138	0,0005307
» allungata dalle pioggie.	2,5028	0,3333	?	?

Da questa tavola pertanto, nella quale le singole acque sono disposte secondo il grado della loro mineralizzazione, noi vediamo che la maggiore o minore quantità delle materie fisse è accompagnata pure da una cifra relativamente maggiore o minore di ossido di ferro e di arsenico; e troviamo perciò nei risultamenti dell'esperienza manifesta-

mente comprovato quello che, appoggiati dapprima alle sole ragioni della scienza, avevamo ammesso intorno ai facili mutamenti nel grado di mineralizzazione di quelle acque. Quanto infatti non veggonsi più elevate le cifre ivi registrate per l'acqua dello stillicidio e della vasca ad esso sottoposta, in confronto delle cifre somministrate dall'acqua raccolta dalla vasca di efflusso e messa in commercio?

L'ispezione poi delle cifre medesime ci conduce ad altra considerazione. E la prima cui tosto dirigasi la nostra mente si è il riscontrare l'accordo ch'esista fra la quantità dell'arsenico da noi rinvenuto nell'acqua del gennajo avuta da Padova e la quantità affermata dal Ragazzini. Ora, quando si volesse pure che l'oncio, di cui egli parla, fosse la metrica, ne verrebbe che avrebbero dovuto esistere in mille parti di quell'acqua parti 0,010 di arsenico, ch'è quantità non solo grandemente superiore a quella da noi riscontrata nell'acqua sopraddetta, ma di gran lunga superiore alla esistente nella stessa acqua dello stillicidio e della vasca ad esso sottoposta, avvegnachè queste contengano tutti i principii mineralizzatori nella quasi totale loro interezza.

Fermandoci, in secondo luogo, ad un confronto tra le quantità dell'arsenico nelle differenti acque da noi analizzate, non terremo conto dell'acqua dello stillicidio e della vasca ad esso sottoposta, siccome quella che non sono poste in commercio, o devono ancora soggiacere pressochè interamente all'influenza delle cagioni atte o menomare la quantità delle materie in esse disciolte. Il paragone si potrà dunque instituire tra quella da noi medesimi attinta dalla vasca di efflusso nel 31 maggio decorso, quella del gennajo ricevuta da Padova, e l'altra avuta da Milano ed appartenente al 1850. Fra queste, quella che ci si dimostrò più

abbondante di principii mineralizzatori, e per conseguenza di arsenico, è quella avuta da Padova. Raffrontata infatti l'acqua raccolta da noi stessi con quest'ultima risulta che l'arsenico esiste nella proporzione di 1 : 1 $^{7}/_{10}$, ch'è peraltro divario da non darvi peso di sorta in quanto a sinistra influenza negli effetti.

La differenza riesce invece più notevole quando si porti il confronto sopra quella del 1850, la quale ne presenta una quantità molto inferiore. Senonchè questa differenza in meno è sempre ben lontana dal condurci in timore alcuno, non potendosi dedurre che se una volta troviamo di molto diminuita la cifra, possa poi questa farsi altra volta in eccesso maggiore. Le cagioni, il ripetiamo, atte ad alterare l'acqua di Civillina nel suo tragitto dallo stillicidio alla vasche e nella sua dimora in queste, varranno si ad affievolirla, ma giammai a rafforzarla, come ce lo comprovano gli stessi risultamenti analitici sopra esposti.

Non intendiamo peraltro di asserire con ciò che l'acqua stessa dello stillicidio non possa variare nel grado di concentrazione per l'influenza delle pioggie; ma i termini di queste variazioni non si potrebbero conoscere senonchè dietro una lunga serie d'iterate analisi sopra le goccie raccolte in epoche differenti. Ed allorchè si consideri che lo stillicidio medesimo non riuscirebbe venefico, quand'anche la quantità dell'arsenico vi si duplicasse e triplicasse, ed aumentasse ancora più in confronto del 31 maggio, e si aggiungano a ciò le perdite notevoli cui è sottoposto prima di entrare nella vasca di effusso, si vedrà come, per averne timori, sia necessario accordare all'influenza delle pioggie una potenza maggiore di quella che nel fatto debbano possedere.

Se adunque, in una serie di analisi grandemente molti-

pheale sopra l'acqua della vasca di efflusso, si riscontrasse nella quantità dell'arsenico, come il teniamo possibile, un divario ancora maggiore di quello notato fra l'acqua del gennajo ricevuta da Padova e l'altra raccolta da noi stessi, pensiamo che la differenza non possa tuttavia sorpassare dati limiti, e molto meno spingerai all'estremo di *andarne l'acqua del tutto sprovvista* (1), com'ebbe ad affermare il Ragazzini. Noi forse ci troveremo in inganno, ma non vorressimo che in passato, per un qualche sbaglio avvenuto, l'acqua della vasca nella quale ha libero passaggio anche quella delle pioggie, e ch'è quindi molto diluita, in luogo di servire semplicemente a lavare la bottiglia non avesse qualche volta servito anche in parte a riempierle. Se in tale dubbio non c'inganniamo ne verrebbe allora che nelle bottiglie del 1850, ricevute da Milano, l'acqua minerale avrebbe potuto forse trovarsi allungata da una certa quantità di quest'ultima. Ed in vero, perchè quell'acqua avesse dovuto sì fallamente scarseggiare nella quantità dell'arsenico, crederessimo necessaria nelle vasche una dimora più lunga di quella che potrebbesi ammettere quando si consideri la scarsezza dello stillicidio, ed il consumo ormai estesissimo di quell'acqua minerale; nè l'influenza stessa delle pioggie ci capaciterebbe gran fatto in spiegare un divario sì notevole. Questi dubbi sono peraltro da noi esposti con quella circospetta prudenza, impostaci dal difetto di pruova accertate. Che se ciò fosse altra volta avvenuto, possiamo poi in adesso riposare tranquilli sulla esperta e coscienziosa intelligenza dell'egregio ispettore di quella fonte sig. dott. Leiter, il quale nulla trascura di ciò che possa riuscire utile al miglioramento della fonte stessa, così che dobbiamo alle

(1) *Gazzetta di farmacia*, ecc. N. 27 del 4 luglio.

624

cure di lui se lo stillicidio sarà quindi innanzi più abbondante di quanto avealo in addietro rialrallo l'altrui imperizia. Vi fu infatti chi, non sappiamo con quanto saggio intendimento, avea collocato precisamente a ridosso dello stillicidio un riparo di tavole e poscia un buon strato di argilla, per cui non arrivava a gocciolare dalla volta della caverna senonchè quell'acqua, cui era dato di superare un tanto ostacolo. Questo fu levato uno dall'anno decorso per ordine del prelodato sig. ispettore; lo stillicidio in tal maniera aumentò, e la vasca di efflusso basterà quindi ad alimentare da sè le cento e ottanta mila bottiglie, delle quali si fece spaccio nel solo corso del passato ultimo anno.

§ 5.

Considerazioni sulla quantità dell' arsenico esistente nell' acqua di Civillina.

L'origine adunque dell'acqua di Civillina è tale da soggiacere a facili variazioni nella quantità dei principii mineralizzatori, e non ba dubbio che ciò non debba attribuirsi a grave suo difetto, conosciuto d'altra parte sino dal momento della scoperta di quella fonte. Ora, volendo pure in via di approssimazione conoscere la quantità di arsenico che con quell'acqua possa venire somministrato, noi prenderemo a dirittura a considerare quella del gennajo, ricevuta da Padova, siccome quella che ne presentò la quantità maggiore, e dietro i risultamenti dell'analisi instituita troveremo che, per trangugiare con essa un grano medicinale veneto di *acido arsenico* sarebbero necessarie libbre medicinali venete 54, oncie 1 o grani 229, ossia un grano di *arsenico* in libbre 82, oncie 11 o grani 412. Dietro ciò

una libbra medicinale vanata di quell' acqua contiene $^{18}/_{1000}$ di grano di *acido arsenico*, equivalenti a $^{13}/_{1000}$ di grano di *arsenico*.

Che se ad alcuno venisse il pensiero di bevere l' acqua attinta dalla stessa vasca sottoposta allo stillicidio, bisognerebbe ancora che ingojasse libbre medicinali 56, oncie 9 e grani 281 di quell'acqua prima di avere introdotto nello stomaco un grano di *arsenico*; per conseguenza libbre 57 e grani 250, qualora si volesse riferire il calcolo a questo corpo nella sua condizione di *acido arsenico*.

Dovremo noi dunque pavidi allontanarci da quelle fonti come da uno strumento che ci conduca *nel lagrimevole caso di bevere a sorsi la morte* (1)? L'acqua di Civillina non solo pareggia o supera di poco in quantità dall' arsenico esistente in altre fonti tenute in grande estimazione, quali sarebbero, per esempio, le celebratissime di Vichy, in sei delle quali il Bouquet fermò a grammi 0,002 per litro la quantità dell'acido arsenico contenutovi; ma trovasi eziandio molto al disotto di altre, con sommo profitto adoperate oltramonti, quali sarebbero quelle della Bourboule, che somministrarono al Thenard grammi 0,01502 di acido arsenico per litro, vale a dire una quantità più che quadrupla di quella da noi ritrovata nell'acqua di Civillina ricevuta da Padova; con questo di più che nella Bourboule è allo condizione di arseniato di soda, ben differente nel suo modo di agire dall' arseniato di ferro delle acque ferruginose.

E poi, senza dilungarci in tanti confronti, quali sono le dosi nelle quali vedemmo già amministrato l'arsenico nella cura delle febbri intermittenti e nelle malattie della pelle? Il Gibert, medico allo spedale di Saint-Louis, incominciar-

(1) Ragazzini *Gazzetta di farmacia* N. 24 del 13 giugno, pag. 186

do dal centigrammo di acido arsenioso per giorno, arrivava sino ai cinque centigrammi, i quali corrispondono ad oltre un grano del nostro peso medicinale veneto. Ed il Fuster, professore di clinica medica in Montpellier, ne innalzò la dose dai cinque centigrammi sino ai dieci nel corso di ventiquattro ore, senza temerne per ciò, nè averne inconvenienti alcuno.

Che se finalmente vi fosse ancora chi titubasse sul fatto dell'acqua nostra, non per malefiche sue qualità, ma per il danno che potesse ad essa venirne dal suo proprio sedimento ocraceo, il quale *depositandosi*, come dice il Ragazzini, *intorno alle pareti e sul fondo della prima vasca, non che sul canaletto di legno pel quale passa l'acqua nella seconda vasca, ricco di arseniato sesquibasico di sesquiossido di ferro*, ed il quale potrebbe *per qualsiasi causa sospendersi nella minerale* (1), rammenti a suo conforto le sperienze appositamente intraprese dal Lassaigne con ocre di acqua minerali arsenifere, dalla quali fu egli condotto a dichiarare l'assoluta innocenza di quella ocre, e per conseguente dell'arseniato basico di sesquiossido di ferro.

Ma a qual pro andiamo noi adoperandoci in tali a tanti sforzi per sostenere le ragioni di quell'acqua? E nulla potranno a suo vantaggio i trenta e più anni di continui benefici da essa recati all'umanità, senza che una voce sin mai sorta ad incolparla di macchia alcuna, senza che un lagno abbia giammai offenebrato la gratitudine che le si tributava? Sino a tanto che giaceva tranquilla fuori delle ampolle chimiche nessun maleficio fu nemmeno per poco in essa sospettato; ed ora che una più rigida analisi ci fece meglio conoscere la recondita sua composizione, dovrà per questo

(1) *Gazzetta di farmacia*. N. 27 del 4 luglio, pag. 210

solo motivo avere acquistato le ree qualità che dianzi non possedeva?

Ben lontana adunque dai tanti danni che or le si vorrebbero attribuire, il danno maggiore sta nelle molte ciarle che abbiamo diffuse per ogni maniera di giornali; attesochè per quanti e quanto grandi avessero pure ad essere i benefici recati in questi ultimi tempi dall'arsenico, il suo nome non sarà giammai pronunciato dal pubblico senonchè col sentimento del più profondo terrore; e per infinitesima che ne fossero le frazioni, quel nome presso il volgo non andrà mai disgiunto, e qui e altrove, dall'idea del più terribile veleno. Il Vaulpré, il quale con tanta utilità adoperava questo corpo nella febbri intermittenti, fu obbligato ad astenersene tostochè il pubblico conobbe qual era la medicina dalla quale traeva la propria guarigione.

Desideriamo pertanto che ad ogni ulteriore ricerca, quindi innanzi instituita sopra un tale proposito, si conceda un modo di pubblicità che oseressimo chiamare più scientifico; poichè se vedemmo a questi di le Muse trarre partito da un tale argomento alle facili loro inspirazioni (1), vedemmo nello stesso tempo pubblicarsi altra maniera di scritti (2), e udimmo tenersi dal volgo altra sorta di linguaggio che ben poco si piega alla dolcezza del poetico metro.

(1) *Ricovero innocente*, poesia del dott Pietro Rossetti pubblicata nella Gazzetta uffiziale di Venezia del 15 luglio corrente

(2) Lettera del dott. Luzzati inserita nell'Osservatore Triestino N. 150, 6 luglio corrente

6128